

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/003252

International filing date: 22 February 2005 (22.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-054342
Filing date: 27 February 2004 (27.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 12 May 2005 (12.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

15. 3. 2005

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 2 月 2 7 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 0 5 4 3 4 2
Application Number:

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号

The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

J P 2 0 0 4 - 0 5 4 3 4 2

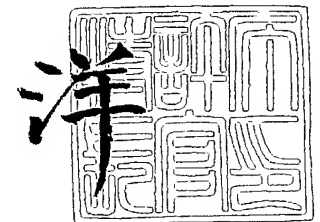
出 願 人
Applicant(s):

横浜ゴム株式会社
日本ゼオン株式会社

2 0 0 5 年 4 月 1 9 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特 2 0 0 5 - 3 0 3 5 3 5 0

【書類名】 特許願
【整理番号】 P2002348
【提出日】 平成16年 2月27日
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 C08L 9/06
B60C 1/00

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県平塚市追分 2 番 1 号 横浜ゴム株式会社 平塚製造所内
【氏名】 網野 直也

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区夜光 1 - 2 - 1 日本ゼオン株式会社 総
合開発センター内
【氏名】 中村 昌生

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区夜光 1 - 2 - 1 日本ゼオン株式会社 総
合開発センター内
【氏名】 遠藤 孝一

【特許出願人】
【識別番号】 000006714
【氏名又は名称】 横浜ゴム株式会社

【特許出願人】
【識別番号】 000229117
【氏名又は名称】 日本ゼオン株式会社

【代理人】
【識別番号】 100099759
【弁理士】
【氏名又は名称】 青木 篤
【電話番号】 03-5470-1900

【選任した代理人】
【識別番号】 100077517
【弁理士】
【氏名又は名称】 石田 敬

【選任した代理人】
【識別番号】 100087413
【弁理士】
【氏名又は名称】 古賀 哲次

【選任した代理人】
【識別番号】 100105706
【弁理士】
【氏名又は名称】 竹内 浩二

【選任した代理人】
【識別番号】 100082898
【弁理士】
【氏名又は名称】 西山 雅也

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 209382
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9801418
【包括委任状番号】 0318018

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

共役ジエンと芳香族ビニルとの共重合体を主体とする硫黄加硫可能なゴム 50～95 重量部、トルエン膨潤指数 Q_i が 16～70 である共役ジエン系ゴムゲル 5～50 重量部およびシリカ 10～150 重量部を含み、下記式 (1) および (2)：

$$F = (R + S) / (R + T + A) \quad (1)$$

$$0.6 < F \leq 0.9 \quad (2)$$

(式中、F：フレキシブル・セグメント・フラクション、R：ゴム配合量、S：シリカ配合量、T：シリカを含む全フィラー量、A：アセトン抽出量である。) の関係を満たすタイヤトレッド用ゴム組成物。

【請求項 2】

前記共役ジエン系ゴムゲルが、共役ジエン単量体単位 48.9～98.9 重量%、芳香族ビニル単量体単位 50～1 重量%および多官能性単量体単位 0.1～1.5 重量%からなる、請求項 1 に記載のタイヤトレッド用ゴム組成物。

【書類名】明細書

【発明の名称】タイヤトレッド用ゴム組成物

【技術分野】

【0001】

本発明は、タイヤトレッド用ゴム組成物に関し、更に詳細には、ウェット性能と低燃費性を両立させるためにシリカフィラーの配合率を高めても、押出時の加工性の問題がないタイヤトレッド用ゴム組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

タイヤのウェット性能と低燃費性を両立させるために、シリカ配合トレッドゴムが幅広く使われている。一般に、カーボンブラックに対するシリカ配合比率を大きくするほどその効果は大きい。しかしながら、シリカを多量配合したトレッドゴムは、ダイスウェルが大きいために、屢、押出時の加工性が問題となることがあった。

【0003】

特許文献1には、SBRゴムゲル（トルエン膨潤指数：1～15）をジエン系ゴムに配合したゴム組成物をタイヤトレッドに用いることが開示されている。しかしながら、このゴム組成物に配合されるSBRゴムゲルは、トルエン膨潤指数が1～15と低い、即ちゲル化度が高いもので、本発明に使用するものと異なり、その配合目的も異なるものである。また、この先行技術には、シリカ配合ゴム組成物のダイスウェルを低下させ、かつシリカフィラーの配合比率を大きくするとの関係で、当該ゴムゲルを用いることの開示はない。

【0004】

更に、特許文献2には、ゲル化ゴム（トルエン膨潤指数：16～150）を配合したジエン系ゴム組成物を、ウェット性能、転動性に優れたタイヤに用いることが開示されている。しかしながら、当該発明にも、シリカフィラーの配合比率との関係で当該ゴムを使用することの教示はない。

【0005】

また、特許文献3には、架橋ゴム粒子を配合した低転がり抵抗性と優れた耐ウェットスキッド性を有し、更に、耐摩耗性および引張強度の良好なゴム組成物が開示されている。しかしながら、当該発明の架橋ゴム粒子が、高重合転化率で得られているため、トルエン不溶分が多く、シリカフィラーの配合率の高いゴム組成物では、押出時の加工性の問題が十分解決されたとは言えず、またウェット性能と低燃費性のバランスの点で十分とは言えなかった。

【0006】

【特許文献1】特開平10-204217号公報

【特許文献2】特開2001-139729号公報

【特許文献3】国際公開第02/000779号パンフレット

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明では、シリカ配合トレッドゴムにおけるシリカフィラーの配合比率を高めても押出時の加工性が良好であり、かつその優れたウェット性能や低燃費性も維持されるタイヤトレッド用ゴム組成物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明によれば、共役ジエンと芳香族ビニルとの共重合体を主体とする硫黄加硫可能なゴム50～95重量部、トルエン膨潤指数 Q_i が16～70である共役ジエン系ゴムゲル5～50重量部およびシリカ10～150重量部を含み、下記式（1）および（2）：

$$F = (R + S) / (R + T + A) \quad (1)$$

$$0.6 < F \leq 0.9 \quad (2)$$

(式中、F：フレキシブル・セグメント・フラクション、R：ゴム配合量、S：シリカ配合量、T：シリカを含む全フィラー量、A：アセトン抽出量である。)
の関係を満たすタイヤトレッド用ゴム組成物が提供される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

鋭意研究の結果、シリカ自体は、ゴムの柔軟性を損なうことなくゴムを補強することがわかった。したがって、シリカを含んだゴムのセグメントは、しなやかに路面の凹凸に追従し、かつ、路面から受ける剪断歪に対しても高い抵抗力を発揮し、濡れ面・乾燥面において優れた摩擦力を発揮する。一方、一般的にゴムに配合されるカーボンブラック等は、ゴムと強固に結合してフィラーのネットワークを形成するために補強性には優れるものの、ゴムの柔軟性を損なうことがわかった。このような観点から、ゴムおよびシリカ量のゴム、シリカを含む全フィラーおよびアセトン抽出量の合計量に対する分率をフレキシブル・セグメント・フラクションFと定義したところ、それが $0.6 < F \leq 0.9$ のときに高い摩擦力を発揮することを突き止めた。

【0010】

しかし、この $0.6 < F \leq 0.9$ を満たすゴム組成物では、ダイスウェルが大きく、押出加工性が悪いが、そこにトルエン膨潤指数 Q_i が16～70であるゴムゲルを所定量配合すると、ダイスウェルが低下し、また、ゴムゲルは、フィラーを取り込まないためにゴム中で常に柔軟なゴム相として存在し、相乗的に摩擦力が向上することを見出した。

【0011】

本発明で使用するトルエン膨潤指数 Q_i が16～70である共役ジエン系ゴムゲルとしては、共役ジエン単量体単位48.9～98.9重量%、芳香族ビニル単量体単位50～1重量%、および多官能性単量体単位0.1～1.5重量%からなるゴムゲルを用いることが好ましく、これは、5～50重量部の配合量で用いられる。配合量が5重量部未満では、ダイスウェル改善効果が不十分であるので好ましくなく、逆に50重量部を超えると、混合時間が余計にかかるので好ましくない。

【0012】

前記共役ジエン単量体単位としては、例えば、1,3-ブタジエン、2-メチルー1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、2-クロロ-1,3-ブタジエン等が挙げられえ。1,3-ブタジエン、2-メチルー1,3-ブタジエンが好ましく、1,3-ブタジエンが最も好ましい。当該単量体単位が48.9重量%未満であると耐摩耗性が悪化し、98.9重量%を超えると加工性および摩擦力改良効果が不十分である。

【0013】

前記芳香族ビニル単量体単位としては、例えば、スチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、o-エチルスチレン、m-エチルスチレン、p-エチルスチレン、p-t-ブチルスチレン、 α -メチルスチレン、 α -メチルー-p-メチルスチレン、o-クロルスチレン、p-クロルスチレン、m-クロルスチレン、p-プロモスチレン、2-メチルー4,6-ジクロルスチレン、2,4-ジプロモスチレン、ビニルナフタレン等が挙げられる。スチレンが好ましい。当該単量体単位が50重量%を超えるとゴム架橋物の耐摩耗性が劣り、1重量%未満であると加工性および摩擦力改良効果が不十分である。

【0014】

前記多官能性単量体単位としては、ゲル構造を効率よく形成するために用いられ、少なくとも2個、好ましくは2～4個の共役ジエン単量体と共重合しうる炭素-炭素二重結合をもつ化合物が用いられる。例えば、ジイソプロペニルベンゼン、ジビニルベンゼン、トリイソプロペニルベンゼン、トリビニルベンゼンなどの多価ビニル化合物；アクリル酸ビニル、メタクリル酸ビニル、メタクリル酸アリルなどの α , β -エチレン性不飽和カルボン酸の不飽和エステル化合物；フタル酸ジアリル、シアマル酸トリアリル、イソシアマル酸トリアリル、トリメリット酸トリアリル等の多価カルボン酸の不飽和エステル化合物；エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、プロピレン

グリコールジメタクリレートなどの多価アルコールの不飽和エステル化合物; 1, 2-ポリブタジエン、ジビニルエーテル、ジビニルスルホン、N, N'-m-フェニルマレイミド等が挙げられる。当該多官能性単量体単位の使用は、所望の機械的特性、耐摩耗性および低発熱性を発揮するゴム架橋物を得るため 0.1~1.5 重量%の配合が好ましい。

【0015】

本発明で用いる共役ジエン系ゴムゲルにおけるトルエン膨潤指数 Q_i は、ゲルのトルエン膨潤時の重量と乾燥時の重量から、 $(\text{ゲルのトルエン膨潤時の重量}) / (\text{乾燥時の重量})$ として計算される。具体的には、以下のようにして測定する。即ち、共役ジエン系ゴムゲル 250 mg をトルエン 25 mL 中で 24 時間振とうして膨潤させる。膨潤したゲルを遠心分離機により、400, 000 m/秒² 以上の遠心力がかかる条件で遠心分離し、膨潤したゲルを湿潤状態で秤量し、次いで 70℃ で恒量になるまで乾燥し、乾燥後のゲルを再秤量する。これらの秤量値から、 $(\text{湿潤状態でのゲル重量}) / (\text{乾燥後のゲル重量})$ で計算してトルエン膨潤指数 Q_i を求める。

【0016】

本発明で使用する共役ジエン系ゴムゲルとしては、好ましくは、トルエン不溶分が 10~80 重量%未満、より好ましくは 20~70 重量%である。トルエン不溶分が 10 重量%未満では、ゴムゲルを配合した効果が十分に発揮されないのが好ましくない。トルエン不溶分が 80 重量%以上では混練加工性や機械的特性が低下するので好ましくない。

共役ジエン系ゴムゲルにおけるトルエン不溶分は、#100 メッシュカゴ (Wg) にゴムゲル 0.5 g (Wo) を 1 mm 角程度に裁断して入れ、トルエン中に室温 (25℃) で 24 時間保管し、引き上げる。次いで真空乾燥して乾燥後の重量 (W) を秤量する。これらの秤量値から、トルエン不溶分 = $(W - Wg) / Wo \times 100$ (%) を求める。

【0017】

本発明の共役ジエン系ゴムゲルの製造方法は、特に限定されるものではなく、(1) 架橋性単量体を用いて乳化重合により直接重合する、(2) 乳化重合反応を高転化率、例えば、転化率 90 重量%程度以上まで継続することによりラテックス粒子中でゲル構造を生成させる、(3) 乳化重合で製造されたゲル構造をもたないジエン系ゴムラテックス粒子を架橋作用を有する化合物で後架橋させる、(4) 溶液重合で得られたゴム重合体の有機溶剤溶液を水中で乳化剤の存在下に乳化し、得られた乳化物を、有機溶剤を除去する前または除去した後に、架橋作用を有する化合物で後架橋させるなどの方法によって製造できるが、前記 (1) の架橋性単位体を用いて乳化重合により直接製造する方法が好ましく、その場合、重合温度は 0~60℃、好ましくは 5~40℃、更に好ましくは 10~30℃ である。過度に温度が高いと架橋の制御が難しくなり、低いと生産性が落ちる。重合転化率は、通常 10~90% で、好ましくは 50~80%、更に好ましくは 60~75% である。過度に低いと所定のトルエン膨潤指数 Q_i をもったゴムゲルが得られず、過度に高いと架橋が進み、所望の膨潤指数が得られないため、機械的特性が悪化するので好ましくない。

【0018】

本発明で使用する共役ジエンと芳香族ビニルとの共重合体を主体とする硫黄加硫可能なゴムとしては、例えば、スチレン-ブタジエン共重合体ゴム (SBR)、スチレン-イソプレン-ブタジエン共重合体ゴム (SIBR) およびスチレン-ブタジエン-アクリロニトリル共重合体ゴム (SNBR) などが挙げられる。当該共重合体ゴムは、50~95 重量部、より好ましくは 55~90 重量部で配合される。50 重量部未満では混合時間が余計にかかるため好ましくなく、95 重量部を超えるとダイスウェル改善効果が不十分であるため好ましくない。

【0019】

本発明のタイヤトレッド用ゴム組成物には、15~150 重量部のシリカフィラーに加えて、更に、窒素吸着比表面積 (N_2SA) が 70~350 m²/g のカーボンブラックフィラー 1~80 重量部が含まれていることが、ウェット性能および耐摩耗性等を向上させる点で好ましい。

【0020】

本発明のタイヤトレッド用ゴム組成物には、更に、加硫または架橋剤、加硫または架橋促進剤、各種オイル、老化防止剤、充填剤、軟化剤、可塑剤等のタイヤ用に配合される各種添加剤を配合することができ、これら添加剤の配合量も、本発明の目的に反しない限り、一般的な量とすることができる。

【実施例】

【0021】

以下、実施例および比較例によって本発明を更に説明するが、本発明の範囲をこれらの実施例に限定するものでないことは言うまでもない。

【0022】

共役ジエン系ゴムゲルの製造

耐圧反応容器中に、水180重量部、乳化剤として不均一ロジン酸カリウムおよび脂肪酸ナトリウムを合計で4重量部、塩化カリウム0.1重量部、以下の表1に示す各単量体および連鎖移動剤（ターシャリドテシルメルカプタン）を仕込み、攪拌しながら内温を12℃とした後、ラジカル重合開始剤としてクメンハイドロパーオキサイド0.1重量部、ソジウム・ホルムアルデヒド・スルホキシレート0.15重量部および硫酸第二鉄0.04重量部を添加して重合反応を開始した。重合転化率がおおよそ50%の時に、追加連鎖移動剤を表1のとおり添加した。重合転化率が約70%になるまで12℃で反応を継続した後、ジエチルヒドキシルアミン0.1重量部を添加して重合反応を開始した。次いで、加温し、減圧下で約70℃にて水蒸気蒸留により残存単量体を回収した後、生成共重合体100重量部に対して、乳化剤で乳化した0.1重量部相当の老化防止剤（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製IRGANOX 1520L）を添加した。次いで、得られたラテックスを塩化ナトリウム／硫酸溶液中に加え凝固した。生成したクラムを取り出し、十分に水洗した後、50℃減圧下で乾燥し、共役ジエン系ゴムゲルを得た。

【0023】

【表1】

表1

	ゴムゲル-1 (重量部)	ゴムゲル-2 (重量部)
1, 3-ブタジエン	54	54
スチレン	45.75	45.7
ジビニルベンゼン	0.25	0.3
連鎖移動剤	0.27	0.28
追加連鎖移動剤	0.01	0.01

【0024】

試験方法

1) ウェット制動試験: 表2に示す各ゴムコンパウンドをトレッド部に使用したサイズ195/65R15のタイヤを作製し、アスファルト路面で、初速度100km/hからの制動距離を測定して、比較例1を100とした指数で示した。数値が大きい程、制動距離が短く、優れていることを示す。

2) ダイスウェル試験: 1.7Lのバンバリーミキサーを用いて、表2に示す加硫促進剤および硫黄を除く配合成分を160℃で5分間混合した後、オープンロールにて加硫促進剤および硫黄を加えて混合し、ダイスウェル試験に供した。この各例のゴム組成物について、モンサントプロセサビリティータスターを用いて、温度100℃、L/D=20:1、剪断速度100sec⁻¹の条件下でダイスウェルを測定した（L:キャピラリーの長

さ、D：キャピラリーの直径）。

【0025】

実施例 1～4 および比較例 1～4

結果を以下の表 2 に示す。

【表 2】

表 2							
	比較例 1	比較例 2	比較例 3	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 4
SBR ¹⁾	137.5	137.5	137.5	127.88	96.25	96.25	137.5
ゴムゲル-1 ²⁾				7	30	30	
ゴムゲル-2 ³⁾	80	40	40	40	40	40	20
カーボンブラック ⁴⁾		40	40	40	40	40	60
シリカ ⁵⁾		3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	4.8
シランカップリング剤 ⁶⁾	1	1	1	1	1	1	1
老化防止剤 ⁷⁾	3	3	3	3	3	3	3
亜鉛華 ⁸⁾	1	1	1	1	1	1	1
ステアリン酸 ⁹⁾							
プロセソイル ¹⁰⁾	1.5	1.5	1.5	2.63	11.25	11.25	11.25
加硫促進剤 ¹¹⁾	2.0	2.0	2.0	1.5	1.5	1.5	1.5
硫黄 ¹²⁾				2.0	2.0	2.0	2.0
アセトン抽出量 ¹³⁾ (重量部)	40.2	41.0	54.2	41.2	41.0	41.2	41.6
F	0.45	0.63	0.60	0.63	0.63	0.63	0.72
ウェット制動性能	100	103	99	105	109	107	105
ダイスウェル	51	68	60	60	54	51	73

(註)

- 1) : Nipol 1712 (日本ゼオン製)、37.5重量部油展
- 2) : 結合スチレン量=37重量%、ジビニルベンゼン量=0.25重量%、トルエン膨潤指数=36、トルエン不溶分：63重量%
- 3) : 結合スチレン量=37重量%、ジビニルベンゼン量=0.3重量%、トルエン膨潤指数=22、トルエン不溶分：78重量%
- 4) : SEAST 6 (東海カーボン製)
- 5) : Nipsil AQ (日本シリカ工業製)、湿式シリカ
- 6) : Si69 (デグササ製)
- 7) : SANTOFLEX 6PPD (FLEXSYS製)
- 8) : 酸化亜鉛3号 (正同化学工業製)
- 9) : ビーズスデアリン酸 (日本油脂製)
- 10) : デゾレックス3号 (昭和シェル石油製)
- 11) : SANTOCURE NS (FLEXSYS製)
- 12) : 金華印油入微粉硫黄 (鶴見化学工業製)
- 13) : JIS K 6229のA法 (ソックスレー抽出法) に準拠して測定した。

【0026】

表 2 によれば、本発明のゴム組成物では、ウェット制動性能が優れ、かつダイスウェルも低下していることがわかる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ウェット制動性能に優れ、かつダイスウェルも低いタイヤトレッド用ゴム組成物を提供する。

【解決手段】 共役ジエンと芳香族ビニルとの共重合体を主体とする硫黄加硫可能なゴム 50～95重量部、トルエン膨潤指数 Q_i が16～70である共役ジエン系ゴムゲル5～50重量部およびシリカ10～150重量部を含み、下記式(1)および(2)：

$$F = (R + S) / (R + T + A) \quad (1)$$

$$0.6 < F \leq 0.9 \quad (2)$$

(式中、F：フレキシブル・セグメント・フラクション、R：ゴム配合量、S：シリカ配合量、T：シリカを含む全フィラー量、A：アセトン抽出量である。)
の関係を満たすタイヤトレッド用ゴム組成物。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 4 - 0 5 4 3 4 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 6 7 1 4]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 7 日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都港区新橋 5 丁目 3 6 番 1 1 号
氏 名	横浜ゴム株式会社

特願 2 0 0 4 - 0 5 4 3 4 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 2 2 9 1 1 7]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 2 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区丸の内 2 丁目 6 番 1 号

氏 名

日本ゼオン株式会社